

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-231317

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/68

C08F 4/69

C08F 10/00

(21)Application number : 09-033631

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 18.02.1997

(72)Inventor : TANI KAZUhide
MAJIMA KAZUYUKI
OSHIKI TOSHIYUKI
URATA HISAO

(54) PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer of an α -olefin such as hexene, by polymerizing the α -olefin in a liquid phase in the presence of a specific catalyst and solving a problem of removing the catalyst without increasing a catalyst cost.

SOLUTION: This method for polymerizing an α -olefin comprises polymerizing (B) the α -olefin (suitably ethylene) in the presence of a catalyst consisting of a combination of at least 2 components of (A) (i) a vanadium or a chromium complex coordinate with a compound containing nitrogen and having multiple sites and (ii) an alkylaluminum compound in a liquid phase. Preferably, the above compound containing nitrogen and having multiple sites is a hydrotris(pyrazolyl) borate which is allowed to have a substituent at a cyclic polyamine or a pyrazole ring thereof, and a neutral or an anionic boron compound bonded with a bulky electron absorbing group is present in the liquid phase.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Date of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the alpha olefin polymer characterized by carrying out the polymerization of the alpha olefin in the liquid phase to the bottom of existence of the catalyst which consists of the combination of at least 2 components of the vanadium or the chromium complex which the multi-seat nitrogen-containing compound configured, and an alkylaluminum compound.

[Claim 2] The manufacture approach of an alpha olefin polymer according to claim 1 that a multi-seat nitrogen-containing compound is characterized by being hydronalium tris (pyrazolyl) borate which may have the substituent to annular polyamine or a pyrazole ring.

[Claim 3] ***** -- the manufacture approach of the alpha olefin polymer according to claim 1 or 2 characterized by making the neutral or anionic boron compound which the electronic suction nature machine has combined with the boron atom exist in the liquid phase.

[Claim 4] The manufacture approach of the alpha olefin polymer according to claim 1 to 3 characterized by for an alpha olefin being ethylene and the main product being a hexene.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of carrying out the polymerization of the alpha olefin in the liquid phase using the catalyst of vanadium or a chromium system. Especially this invention relates to the approach using the catalyst which consists of the combination of at least 2 components of the vanadium or the chromium complex which the multidentate nitrogen-containing ligand configured, and an alkylaluminum compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is well-known to carry out the polymerization of ethylene and the propylene to vanadium using the catalyst which consists of the combination of the pentavalent vanadium complex and methyl aluminoxane which the hydronalium tris (pyrazolyl) borate which is a multidentate nitrogen-containing ligand configured (14 Organometallics, 2627 (1995)). Moreover, although the trivalent chromium complex which hydronalium tris (pyrazolyl) borate configured with chromium is also known, carrying out the polymerization of the alpha olefin using this is not known. Moreover, although the chromium complex which 1, 3, and 5-TORIAZA cyclohexane which is a multidentate nitrogen-containing ligand configured with chromium is also known (Angew.Chem.Int.Ed.Engl., Vol 33 and 1877 (1994)), carrying out the polymerization of the alpha olefin using this thing is not known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The approach of performing polymerizations, such as ethylene, using the catalyst which changes from the combination of the vanadium complex and aluminoxane which hydronalium tris (pyrazolyl) borate configured to vanadium has the problem that aluminoxane must be used in large quantities. Extensive use of aluminoxane makes difficult not only the rise of catalyst costs but catalyst removal from the generated alpha olefin polymer. Therefore, this invention uses as an offer plug the approach of manufacturing an alpha olefin polymer, using the catalyst which consists of the combination of the vanadium or the chromium complex which has a multidentate nitrogen-containing ligand, and components other than aluminoxane.

[0004]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, an alpha olefin polymer can be manufactured by carrying out the polymerization of the alpha olefin in the liquid phase to the bottom of existence of the catalyst which consists of the combination of at least 2 components of the vanadium or the chromium complex which the multidentate nitrogen-containing ligand configured, and an alkylaluminum compound.

[0005]

[Embodiment of the Invention] As a multidentate nitrogen-containing ligand which carries out

[0016] moreover, as a vanadium compound which the neutral electron-donative compound containing nitrogen, oxygen, and a sulfur atom configured $\text{VCl}_3 \cdot 3$ (pyridine) and $\text{VCl}_3 \cdot 3$ (CH_3CN), $\text{VCl}_3 \cdot 3$ (THF), $\text{VCl}_3 \cdot 3$ (1, 4-dioxane), and $\text{VCl}_3 \cdot 3$ (Et_2O), $\text{VCl}_3 \cdot 3$ (PPh_3), and $\text{VCl}_3 \cdot 3$ (thiophene) etc. -- it is mentioned. As a chromium compound which the neutral electron-donative compound configured $\text{CrCl}_3 \cdot 3$ (pyridine) and $\text{CrCl}_2 \cdot 2$ (pyridine), $\text{CrCl}_3 \cdot 3$ (CH_3CN) and $\text{CrCl}_2 \cdot 2$ (CH_3CN), $\text{CrCl}_3 \cdot 3$ (THF), $\text{CrCl}_2 \cdot 2$ (THF), and $\text{CrCl}_3 \cdot 3$ (1, 4-dioxane), $\text{CrCl}_2 \cdot 2$ (1, 4-dioxane) and $\text{CrCl}_3 \cdot 3$ (Et_2O), $\text{CrCl}_2 \cdot 2$ (Et_2O) and $\text{CrCl}_3 \cdot 3$ (PPh_3), $\text{CrCl}_2 \cdot 2$ (PPh_3) and $\text{CrCl}_3 \cdot 3$ (thiophene), $\text{CrCl}_2 \cdot 2$ (thiophene) and $\text{PhCrCl}_2 \cdot 3$ (THF), Ph_2CrCl (THF) $_3$, PhCrCl (THF) $_2$, and $\text{PhCrCl}_2 \cdot 3$ (1, 4-dioxane), Me_2CrCl (THF) $_3$ and 2 (Me_3SiCH_2) CrCl (THF) $_3$ etc. -- it is mentioned (in this specification, in THF, a tetrahydrofuran and Et show an ethyl group and Ph shows a phenyl group and Me methyl group, respectively).

[0017] As an organic solvent as a reaction medium to which annular polyamine, vanadium, or a chromium compound is made to react Aliphatic hydrocarbon, such as a hexane, a heptane, and a cyclohexane, benzene, Aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, diethylether, a tetrahydrofuran, Although halogenated hydrocarbon, such as ether, such as tetrahydropyran, 1,4-dioxane, 1, and 2-dimethoxyethane, dichloromethane, chloroform, a carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, and a chlorobenzene, etc. is mentioned Ether, such as diethylether, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-dioxane, 1, and 2-dimethoxyethane, is desirable.

[0018] A reaction is performed at the temperature of the arbitration by the boiling point of the organic solvent usually used from 0 degree C under ordinary pressure. Although reaction time is usually 48 hours from 1 minute, 24 hours is desirable from 1 minute. Although air is sufficient as an ambient atmosphere, inert gas, such as an argon, is desirable. Since the vanadium or the chromium complex which annular polyamine configured usually precipitates as a solid-state, it is separable from an organic solvent with filtration. When not precipitating, it can be made to precipitate by cooling, solvent distilling off, addition of a non-solvent, etc. As a non-solvent, aliphatic hydrocarbon, such as a hexane, a heptane, and a cyclohexane, is usually used.

[0019] Being used for catalyst preparation by preference in this invention among the vanadium which the annular polyamine obtained as mentioned above configured, or a chromium complex Chlorination (III) vanadium - 1, 3, 5-trihydro cull BIRUHEKISAHIDORO-1,3,5-triazine, Chlorination (III) vanadium - 1, 4, 7-trihydro cull building - 1, 4, 7-triazacyclononane, Chlorination (III) chromium - 1, 3, 5-trihydro cull BIRUHEKISAHIDORO-1,3,5-triazine, Chlorination (III) chromium - 1, 4, 7-trihydro cull building - 1, 4, 7-triazacyclononane, Chlorination (II) chromium-1, 3, 5-trihydro cull BIRUHEKISAHIDORO-1,3,5-triazine, and chlorination (II) chromium - 1, 4, 7-trihydro cull building - It is 1, 4, and 7-triazacyclononane etc. A metal complex especially desirable also in this is chlorination (III) vanadium. - 1, 3, 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine, Chlorination (III) vanadium - 1, 3, 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine, Chlorination (III) chromium - 1, 3, 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine, Chlorination (III) chromium - 1, 3, 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine, Chlorination (II) chromium - 1, 3, 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine, Chlorination (II) chromium - 1, 3, 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine, Dichlorophenyl chromium - 1, 3, 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine, Chlorophenyl chromium - 1, 3, 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine, Chlorophenyl chromium - 1, 3, 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine, Diphenyl chloro chromium - 1, 3, 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine, Diphenyl chloro chromium - 1, 3, 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine, Chloro dimethyl chromium - 1, 3, 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine, Chlorobis (trimethylsilylmethyl)chromium - 1, 3, 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine, chlorobis (trimethylsilylmethyl)chromium - It is 1, 3, and 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine etc.

will be obtained. As an organic metal reagent, the metal alkyl of methyl lithium, butyl lithium, methyl magnesium bromide, a phenyl lithium, phenyl magnesium bromide, benzyl magnesium chloride, one group like trimethylaluminum, two groups, or 13 group metals, an alkyl, or aryl is used.

[0032] The reaction of a vanadium complex or a chromium complex, and an organometallic compound is performed by mixing both in organic solvents, such as a tetrahydrofuran and the ether. It is desirable to perform a reaction to the bottom of un-existing [of molecular oxygen]. reaction temperature -- usually -- the room temperature from -78 degrees C -- it is -78 degrees C to -30 degrees C preferably. Although especially reaction time is not limited, it is 24 hours from 1 hour preferably from 1 minute for 48 hours. Moreover, when the electron-donative compound which can be configured in vanadium or a chromium complex is made to exist in a reaction solvent, it is desirable at the point whose yield of an organic chromium complex improves. As an electron-donative compound, a nitrogen content compound is desirable and pyridines especially like a pyridine and a dimethylamino pyridine are desirable.

[0033] If a solvent is distilled off after reaction termination, since the complex and byproduct salt which the organic radical combined will remain as a solid-state, aromatic hydrocarbon, such as the solvent which dissolves a complex alternatively without dissolving a byproduct salt in this, for example, benzene, toluene, and a xylene, is added, a complex is dissolved and filtered, and a byproduct salt is removed. Subsequently a solvent is made to distill off, a complex is acquired, it is made to dissolve in a tetrahydrofuran etc. and this is made to ***** from filtrate. It is desirable to perform recrystallization below in ordinary temperature.

[0034] As a vanadium complex which contains desirable hydronalium tris (pyrazolyl) borate in using for catalyst preparation in this invention A [hydronalium tris (pyrazolyl) borate] vanadium dichloride THF complex, A [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] vanadium dichloride THF complex, The complex containing chlorine, such as a [hydronalium tris (3-t-butyl-1-pyrazolyl) borate] vanadium dichloride THF complex and a [hydronalium tris (3, 5-diisopropyl-1-pyrazolyl) borate] vanadium dichloride THF complex, is mentioned.

[0035] moreover, as a chromium complex, similarly as that in which the thing containing chlorine, an alkyl group, benzyl, etc. is desirable, for example, contains chlorine A [hydronalium tris (pyrazolyl) borate] 2 chromium-chloride (THF) complex, A [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] 2 chromium-chloride (THF) complex, A [hydronalium tris (3-t-butyl-1-pyrazolyl) borate] 2 chromium-chloride (THF) complex, A [hydronalium tris (3, 5-diisopropyl-1-pyrazolyl) borate] 2 chromium-chloride (THF) complex, A [hydronalium tris (pyrazolyl) borate] chromium chloride (THF) complex, A [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] chromium chloride (THF) complex, A [hydronalium tris (3-t-butyl-1-pyrazolyl) borate] chromium chloride (THF) complex, A [hydronalium tris (3, 5-diisopropyl-1-pyrazolyl) borate] chromium chloride (THF) complex, A hydronalium tris (pyrazolyl) borate (t-butyl imide) chromium chloride complex, A hydronalium tris (pyrazolyl) borate (phenyl imide) chromium chloride complex, A hydronalium tris (pyrazolyl) borate (2, 6-dimethylphenyl imide) chromium chloride complex, A hydronalium tris (pyrazolyl) borate (2, 6-diisopropylphenyl imide) chromium chloride complex, A hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate (t-butyl imide) chromium chloride complex, A hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate (phenyl imide) chromium chloride complex, A hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate (2, 6-dimethylphenyl imide) chromium chloride complex, a hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate (2, 6-diisopropylphenyl imide) chromium chloride complex, etc. are mentioned.

[0036] As a thing containing an alkyl group, a [hydronalium tris (pyrazolyl) borate] dimethyl chromium (THF) complex, a [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] dimethyl

chromium (THF) complex, a [hydronalium tris (pyrazolyl) borate] dimethyl chromium (4-dimethylaminopyridine) complex, a [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] dimethyl chromium (4-dimethylaminopyridine) complex, etc. can be mentioned.

[0037] As a thing containing benzyl, a [hydronalium tris (pyrazolyl) borate] dibenzyl chromium (THF) complex, a [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] dibenzyl chromium (THF) complex, a [hydronalium tris (pyrazolyl) borate] dibenzyl chromium (4-dimethylaminopyridine) complex, a [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] dibenzyl chromium (4-dimethylaminopyridine) complex, etc. can be mentioned. It is desirable to use what is expressed with the following general formula (5) as an alkylaluminum compound used for catalyst preparation combining an above-mentioned vanadium complex or a chromium complex.

[0038]

R1 m aluminum(OR2) n Hp Xq -- (5)

[0039] the inside of a formula, R1, and R2 -- ** -- becoming independent -- carbon numbers 1-15 -- expressing the alkyl group of 1-8 preferably, X expresses a halogen atom. m, n, p, and q express the number which are $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, and $0 \leq q < 3$, and is $m+n+p+q=3$, respectively. m, n, p, and q express preferably the number which are $1.5 \leq m \leq 3$, $0 \leq n \leq 1.5$, $0 \leq p \leq 1.5$, and $0 \leq q \leq 1.5$, respectively.

[0040] As an alkylaluminum compound, trimethylaluminum, triethylaluminum, Although it is desirable to use trialkylaluminum like triisobutylaluminum Otherwise, alkylaluminum (sesqui) halide, such as diethyl aluminum mono-chloride and ethylaluminium sesquichloride, The alkylaluminum compound with which 1 of the alkyl group of trialkylaluminium or 1.5 pieces were permuted by the halogen atom, the alkoxy group, the hydrogen atom, etc. is also used like diethyl aluminum ethoxide and a diethyl aluminum hydride. If an alkylaluminum compound is a request, it can also use some together.

[0041] In this invention, the liquid phase performs the polymerization of an alpha olefin using the catalyst which consists of the combination of an above-mentioned vanadium complex or a chromium complex, and an alkylaluminum compound. As a solvent, halogenated-aromatics hydrocarbons, such as chain-like halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as saturated hydrocarbon the shape of a chain, such as butane, a pentane, 3-methyl pentane, a hexane, a heptane, 2-methyl hexane, an octane, a cyclohexane, a methylcyclohexane, and a d alin, and alicyclic, benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, a mesitylene, and a tetralin, chloroform, a carbon tetrachloride, a methylene chloride, a dichloroethane, trichloroethane, and tetrachloroethane, a chlorobenzene, and a dichlorobenzene etc. be used These some may be used together as long as it is a request. Moreover, the alpha olefin which is the raw material of a reaction can also be used as a solvent. 1.0×10^{-7} -0.5 mols of the vanadium complexes or chromium complexes which constitutes a catalyst is usually preferably used in 1.0×10^{-6} -0.2 mols per 1l. of liquid phase. It is desirable to use in 1.0×10^{-5} -0.05 mols especially. Moreover, although an alkylaluminum compound is 0.05 mols or more usually per one mol of metal complexes used, it is desirable to use 0.1 mols or more. The upper limit is usually 1.0×10^4 . It is a mol.

[0042] moreover, ** -- since catalytic activity will improve if a high electronic suction nature machine adds the neutral or anionic boron compound combined with the boron atom in a reaction solvent, it is desirable. ***** -- as an electronic suction nature machine, permutation phenyl groups, such as a phenyl group, p-nitrophenyl group and a pentafluorophenyl radical, and a pentachlorophenyl group, are mentioned. The boron compound which has a phenyl group or a pentafluorophenyl radical especially is desirable, and especially the boron compound that has a pentafluorophenyl radical is desirable. Instantiation of some of such boron compounds mentions triphenyl boron, tris (pentafluorophenyl) boron, etc. as a neutral boron compound. As

an anionic boron compound, moreover, a tetraphenyl borate potassium, Tetraphenyl borate sodium, a tetraphenyl borate lithium, A tetrakis (pentafluorophenyl) borate potassium, tetrakis (pentafluorophenyl) borate sodium, A tetrakis (pentafluorophenyl) borate lithium, tetraphenyl borate trityl, Tetrakis (pentafluorophenyl) borate trityl, tetrakis (pentafluorophenyl) borate dimethyl anilinium, tetrakis (pentafluorophenyl) borate triethyl ammonium, etc. are mentioned. [0043] It is desirable to use tris (pentafluorophenyl) boron, a tetrakis (PENTA phenyl phenyl) borate potassium, tetrakis (PENTA phenyl phenyl) borate sodium, a tetrakis (PENTA phenyl phenyl) borate lithium, tetraphenyl borate trityl, tetrakis (PENTA phenyl phenyl) borate trityl, tetrakis (pentafluorophenyl phenyl) borate dimethyl anilinium, tetrakis (pentafluorophenyl phenyl) borate triethyl ammonium, etc. among these boron compounds.

[0044] Although the reason whose catalytic activity improves with these boron compounds is not yet certain, it is thought that it has contributed to stabilization of the cationic metal kind which is the active species in a polymerization reaction. As for especially these boron compounds, it is desirable to use 0.01 mols or more 0.001 mols or more per one mol of metal complexes of a catalyst. The upper limit is usually 1.0×10^4 . It is a mol.

[0045] The thing of arbitration, such as ethylene, a propylene, and butene, can be used as an alpha olefin of a reaction raw material. Although the polymer to generate continues variably at a room temperature from a solid high-polymer thing to the thing of low polymerization degree which is a gas or a liquid at a room temperature, it can control distribution of a product by choosing the presentation of a catalyst etc. A polymerization reaction is usually 0-250 degrees C and ordinary pressure -250 kg/cm². It is carried out. 0-200 degrees C of reaction temperature are 0-150 degrees C especially preferably. Moreover, reaction pressure is 100kg/cm². The following is desirable. Reaction time is usually 0.5 - 6 hours preferably for 1 minute to 20 hours. Either a batch process a half-batch process or continuous system can perform a reaction.

[0046]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded.

[0047] Composition of a metal complex; all composition of a metal complex was performed under the argon ambient atmosphere of ordinary pressure.

Chlorination (III) vanadium - 789mg (VCl₃ 3 (THF)) (2.1mmol) of vanadium trichloride tetrahydrofuran complexes was added to synthetic; tetrahydrofuran 15ml of 1, 3, and 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine (complex A), and 1, 3, and 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine 0.75ml (3.3mmol) was further added to it at this. The precipitate generated after carrying out overnight churning at a room temperature was separated, it was washed by diethylether, and 727mg (93% of yield) of complexes of the mark of purple powder was obtained.

[0048] IR(Nujol/CsI)

1420,1400,1300,1210,1175,1150,1095,1060,1005,980,960,725,550,325cm⁻¹ [0049]

Chlorination (III) chromium - The complex of the mark of purple powder was obtained with 98% of yield like composition of Complex A except having used synthetic; chromium(III) chloride tetrahydrofuran complex (CrCl₃ 3 (THF)) of 1, 3, and 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine (complex B).

[0050] IR(Nujol/CsI)

1420,1410,1300,1210,1170,1150,1090,1060,1010,940,730,560,380,340cm⁻¹ [0051]

Chlorination (II) chromium - The complex of the mark of the purple powder which gray cut was obtained with 34% of yield like composition of Complex A except having used synthetic; 2 chromium-chloride tetrahydrofuran complex (CrCl₂ 3 (THF)) of 1, 3, and 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine (complex C).

[0052] IR(Nujol/CsI)

3350,1600,1400,1300,1200,1170,1150,1085,1060,1000,925,560,380,330cm⁻¹ [0053]

Dichlorophenyl chromium - 3.25g (III) chromium tetrahydrofuran complexes was added to synthetic; tetrahydrofuran 40ml of 1, 3, and 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine (complex D), and 8.7ml of tetrahydrofuran solutions which contain phenyl magnesium bromide 8.7mmol in this was added at -15 degree C. After carrying out overnight churning at a room temperature, it cooled at -15 degrees C, and 1,4-dioxane 12ml was added, and overnight churning was further carried out at the room temperature. After removing precipitate, the solvent was distilled off, and it recrystallized [mixed solvent / tetrahydrofuran-hexane] at -20 degrees C further, and 2.15g (60% of yield) of dichloro phenyl chromium complexes of a green crystal was obtained.

[0054] The 118 to 121 degree C (decomposition) melting point.

IR (Nujol/NaCl) 3050, 1420, 1345, 1300, 1260, 1180, and 1020 and 920,860,730,700cm⁻¹ -- the complex of a mark was obtained as green powder at 85% of yield by making it react with 1, 3, and 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine, using this dichlorophenyl chromium complex as a raw material.

IR(Nujol/Csl)

3050,1560,1420,1270,1185,1120,1090,1020,1010,940,930,735,715,515,500,465,375cm⁻¹

[55] dichlorophenyl chromium - composition [of 1, 3, and 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine (complex E)]; -- it reacted by the same approach as composition of Complex D except using 1, 3, and 5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine instead of 1, 3, and 5-trimethyl hexahydro-1,3,5-triazine. Consequently, the complex of a mark was obtained as brown powder at 55% of yield.

IR(Nujol/Csl)

3040,1560,1410,1390,1330,1290,1260,1200,1160,1140,1100,1040,1020,1000,950,925,800,725,

-1 [0056] Composition of a [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] vanadium dichloride (tetrahydrofuran) (complex F); 570.9mg (III) (1.53mmol) of vanadium chloride was added to tetrahydrofuran 40ml, and 3.1ml of tetrahydrofuran suspension which subsequently contains potassium hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate 1.53mmol was added. After carrying out overnight churning at a room temperature, the solvent was distilled off, and after the 10ml ether washed residue, the 20ml methylene chloride extracted. Distilled off the methylene chloride, residue was made to ***** from a tetrahydrofuran-hexane mixed solvent, and 333.5mg (22% of yield) of yellow-green crystalline powder with the thin complex of a mark was obtained.

[0057] The 292 to 295 degree C (un-amending [decomposition,]) melting point.

IR(Nujol/Csl)

2540,1580,1540,1450,1420,1390,1370,1290,1200,1155,1070,1050,1030,985,920,880,860,820,8

-1 [0058] Composition of [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] 2 chromium chloride (tetrahydrofuran) (complex G); 231.0mg (0.62mmol) of chromium(III) chlorides was added to tetrahydrofuran 90ml, and 1.24ml of tetrahydrofuran suspension which subsequently contains potassium hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate 0.62mmol was added. After carrying out overnight churning at a room temperature, the solvent was distilled off, and residue was extracted with 20ml toluene. Distilled off toluene, residue was made to ***** from a tetrahydrofuran-hexane mixed solvent, and 145.5mg (48% of yield) of green crystals of the complex of a mark was obtained.

[0059] The 251 to 252.5 degree C (un-amending [decomposition,]) melting point;

IR(Nujol/Csl)

2540,1540,1415,1365,1200,1180,1065,1020,860,810,790,690,650,480,380,340,310cm⁻¹

[0060] Composition of a [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] chromium chloride (tetrahydrofuran) (complex H); 281.6mg (2.29mmol) of chromium(II) chlorides was

added to tetrahydrofuran 15ml, and 4.6ml of tetrahydrofuran suspension which subsequently contains potassium hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate 2.29mmol was added. After carrying out overnight churning at a room temperature, the solvent was distilled off, and after washing residue by the 10ml hexane, the 40ml methylene chloride extracted. The methylene chloride was distilled off and 293.3mg (24% of yield) of yellow-green crystalline powder with the thin complex of a mark was obtained by making residue ***** from a tetrahydrofuran.

[0061] Melting point > 300 degrees C;

IR(Nujol/Csl)

3105,2540,1545,1450,1415,1200,1070,1050,985,900,860,815,780,740,695,650,480,420,395,320

-1 [0062] Composition of [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] dimethyl chromium (4-dimethylaminopyridine) (complex I); complex G79.7mg (0.16mmol) was added to tetrahydrofuran 5ml, and 0.32ml of tetrahydrofuran solutions which, subsequently to this, contain 4-dimethylaminopyridine 0.16mmol was added. After carrying out overnight churning at a room temperature, it cooled at -78 degrees C, and 0.30ml of ether solution containing methyl lithium 0.32mmol was added. - After agitating for 30 minutes at 78 degrees C, it returned to the room temperature, and overnight churning was carried out. The solvent was distilled off and residue was extracted with 10ml toluene. Toluene was distilled off and 32.5mg (40% of yield) of crystals of the red of the complex of a mark was obtained by making residue ***** from a tetrahydrofuran-ether mixed solution.

[0063] The 235 to 236 degree C (un-amending [decomposition,]) melting point;

IR(Nujol/Csl)

2510,1610,1540,1445,1415,1225,1200,1115,1065,1040,1020,980,950,850,810,775,695,655,620

-1 [0064] Composition of [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] dibenzyl chromium (4-dimethylaminopyridine) (complex J); 285.1mg (0.58mmol) of [hydronalium tris (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate] 2 chromium-chloride (tetrahydrofuran) complexes obtained by the same technique as composition of Complex G was added to the 20ml tetrahydrofuran. Subsequently, 4-dimethylaminopyridine 71.0mg (0.58mmol) was added to this, and overnight churning was carried out at the room temperature. This was cooled at -78 degrees C, and 2.32ml of ether solution containing benzyl magnesium chloride 1.16mmol was added. - After agitating for 30 minutes at 78 degrees C, it returned to the room temperature, and overnight churning was carried out further. Subsequently, 1,4-dioxane 2.0ml was added to this, and overnight churning was carried out further. The solvent was distilled off and residue was extracted with 40ml toluene. Toluene was distilled off, residue was crystallized from the mixed solution of a tetrahydrofuran-ether-hexane, and 154.4mg (40% of yield) of red crystals of the complex of a mark was obtained.

[0065] The 282 to 285 degree C (un-amending [decomposition,]) melting point;

IR(Nujol/Csl)

2540,1620,1545,1490,1450,1420,1290,1240,1205,1120,1070,1050,1020,980,950,880,860,820,7

-1 [0066] The complex was put into an example 1 - 14 SHURENKU tubing, and ethylene gas permuted the inside of tubing. The solvent was added to tubing and, subsequently to this, 50ml ethylene gas was blown. Triethylaluminum was added agitating violently. Subsequently, the toluene solution of tris (pentafluorophenyl) boron is added after 5 minutes, and the polymerization reaction was made to perform, agitating violently at 20 degrees C. After carrying out a predetermined time reaction, the methanol solution of a hydrogen chloride was added and the reaction was stopped. Reaction mixture was filtered and the polymer was acquired. The gas chromatography analyzed filtrate by using an undecane as the standard substance. A result is shown in Table 1. In addition, when reaction time added a boron compound in Table 1, it calculated from the point in time, and when a boron compound was not

added, it calculated from the addition point in time of triethylaluminum.

[0067]

[Table 1]

表 1

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
錯体の種類		A	A	B	C	D	D	E	E
錯体の使用量 (μmol)		15	34	38	44	58	36	21	4.6
トリイソブチルアルミニウムの使用量 (mmol)		0.15	0.34	0.38	0.44	0.12	0.36	0.21	0.046
酸素化合物の使用量 (mmol)		0	0.068	0	0	0	0	0.042	0
溶媒の種類		CHX	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL
溶媒の使用量 (ml)		6	13	15	17	23	14.4	8.4	1.7
反応時間 (h)		4	2	1	1	1	1	3	1
収 量 (mg)	C ₄ 留分	0	0	12.7	20.6	5.1	8.6	0	1.7
	C ₆ 留分	0	0	16.0	15.1	3.0	8.6	0	8.6
	C ₈ 留分	0	0	15.9	12.4	2.2	9.0	0	1.3
	C ₁₀ 留分	0	0	14.1	9.8	1.0	10.9	0	3.1
	C ₁₂ 留分	0	0	11.4	6.5	0.3	11.7	0	1.8
	C ₁₄ 留分	0	0	7.7	5.0	0.1	10.5	0	1.2
	ポリマー	13.5	57.8	10.5	68.7	2.0	97.8	287.5	63.7
触媒活性 *1		4	16	45	60	4	79	88	340

*1 $\text{g-生成物} / \text{g-金属} \cdot \text{時間}$

CHX : シクロヘキサン

TL : トルエン

[68]

[Table 2]

表 1 (続き)

実施例		9	10	11	12	13	14
錯体の種類		F	F	G	H	I	J
錯体の使用量 (μmol)		24	22	30	9.3	8.5	9.8
トリメチルアミン の使用量 (mmol)		0.24	0.22	0.6	0.093	0.085	0.098
酸素化合物 の使用量 (mmol)		0	0.044	0.06	0.093	0.025	0.098
溶媒の種類		TL	TL	CHX	TL	CHX	TL
溶媒の使用量 (ml)		9.6	8.8	10.8	3.7	3.2	3.6
反応時間 (h)		1	1	1	1	1	1
量 (mg)	C ₄ 留分	7.7	6.6	1.7	2.8	0	4.6
	C ₈ 留分	6.3	3.0	0	0.8	0	2.3
	C ₈ 留分	6.2	2.1	0	0	0	0
	C ₁₀ 留分	5.8	3.0	0	0	0	0
	C ₁₂ 留分	5.1	2.1	0	0	0	0
	C ₁₄ 留分	4.5	1.0	0	0	0	0
	ポリマー	295.5	203.8	30.8	6.1	3.4	0.2
触媒活性 *1		270	197	20	20	8	14

*1 $\text{g-生成物} / \text{g-金属} \cdot \text{時間}$

CHX : シクロヘキサン

TL : トルエン

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-2313

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	P I
C 0 8 F 4/68		C 0 8 F 4/68
4/68		4/68
10/00		10/00

(21) 出願番号	特願平9-33631	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月18日	(72) 発明者	谷 一英 神戸市兵庫区石井町5丁目4番2号
		(72) 発明者	真島 和志 大阪府池田市満寿美町7-4-A
		(72) 発明者	押木 俊之 大阪府池田市鉢塚3-4-13-6
		(72) 発明者	酒田 尚男 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 峻司

(54) 【発明の名称】 α -オレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 バナジウム又はクロムを含む新しい触媒を用いて α -オレフィンを重合する方法を提供する。

【解決手段】 多座含窒素化合物が配位したバナジウム又はクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との組合せから成る触媒を用い、液相中で α -オレフィンを重合する。

(2)

特開平10-2311

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多座含窒素化合物が配位したバナジウム又はクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との少くとも2成分の組合せから成る触媒の存在下に、液相中で α -オレフィン重合することを特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

【請求項2】 多座含窒素化合物が、環状ポリアミン又はピラゾール環に置換基を有していてもよいヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートであることを特徴とする請求項1記載の α -オレフィン重合体の製造方法。

【請求項3】 高い電子吸引性基がホウ素原子に結合している中性又はアニオン性のホウ素化合物を液相中に存在させることを特徴とする請求項1又は2記載の α -オレフィン重合体の製造方法。

【請求項4】 α -オレフィンがエチレンであり、主生成物がヘキセンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の α -オレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はバナジウム又はクロム系の触媒を用いて、液相中で α -オレフィンを重合する方法に関するものである。特に本発明は、多座含窒素配位子が配位したバナジウム又はクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との、少くとも2成分の組合せから成る触媒を用いる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 バナジウムに多座含窒素配位子であるヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートが配位した5価のバナジウム錯体とメチルアルミノキサンとの組合せから成る触媒を用いて、エチレン及びプロピレンを重合することは公知である（Organometallics, 14, 2627 (1995)）。また、クロムにヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートが配位した3価のクロム錯体も知られているが、これを用いて α -オレフィンを重合することは知られていない。また、クロムに多座含窒素配位子である1, 3, 5-トリアザシクロヘキサンが配位したクロム錯体も知られているが（Angew. Chem. int. Ed. Engl., Vol 33, 1877 (1994)）、このものを用いて α -オレフィンを重合することは知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 バナジウムにヒドロトリス（ピラゾリル）ボレートが配位したバナジウム錯体とアルミノキサンとの組合せから成る触媒を用いてエチ

2

はクロム錯体と、アルミノキサン以外の成分とから成る触媒を用いて、 α -オレフィン重合体を作る方法を提供せんとするものである。

【0004】

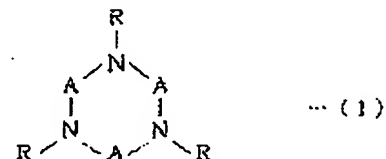
【課題を解決するための手段】 本発明によれば、窒素配位子が配位したバナジウム又はクロム錯体とアルミニウム化合物との、少くとも2成分の組合せから成る触媒の存在下に、液相中で α -オレフィン重合することにより、 α -オレフィン重合体を製造とができる。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明で触媒調製に用いるウム又はクロム錯体に配位させる多座含窒素配位では、通常は環状ポリアミン又はピラゾール環に有していてもよいヒドロトリス（ピラゾリル）トが用いられる。環状ポリアミンとしては、一般（1）で表わされる環に3個の窒素原子を有する用いるのが好ましい。

【0006】

25 【化1】



【0007】（式中、Aは、それぞれ独立して、有していてもよい炭素数1～20の2価の炭化を表わす。Rは、それぞれ独立して、水素原子又は基を有していてもよい炭化水素基を表わす）

一般式（1）におけるAとしては、内部に炭素-炭素結合を有していてもよいアルキレン基及びシクロキレン基、フェニレンなどのアリーレン基、トリ基、キシリレン基などが挙げられる。またその価としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のキルアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基等のルチオ基、フェニルチオ基、p-トリルチオ基等ールチオ基が挙げられる。通常はAは炭素数1～アルキレン基であり、好ましくはメチレン基又はエ基である。

【0008】一般式（1）においてRで示される基としては、炭素数1から20のアルキル基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、キル基等が挙げられる。その置換基としては、メ

(3)

特開平10-231:

3

4

れる。

【0009】一般式(1)で表わされる環状ポリアミンのうちで通常用いられるのは、1, 3, 5-ヘキサヒドロトリアジン、1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン及び1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンである。1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンとしては、1, 3, 5-トリフェニルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリアリルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリビニルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリベンジルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリシクロヘキシルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ-n-ヘキシルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリシクロペンチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ-n-ベンチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ-n-ブチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリイソブチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ-n-プロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリエチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン等を挙げることができ、1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンとしては、1, 4, 7-トリフェニル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリアリル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリビニル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリベンジル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリシクロヘキシル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-n-ヘキシル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリシクロペンチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-n-ベンチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-n-ブチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリイソブチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリイソプロピル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-n-プロピル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリエチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ

94))で合成することができる。例えば、上述ポリアミンと下記的一般式(2)で表わされるハム又はクロム化合物とを、有機溶媒中で混合するより、環状ポリアミンの配位したバナジウム又は錯体を容易に調製することができる。

【0011】MX。 (2)

【0012】(式中、Mはバナジウム又はクロム、Xは有機基、無機基、陰性原子又は電子供与物を表わす。nはバナジウムの場合には1~5でクロムの場合には1~6である。なおnは2以上のものが好ましく、かつnが2以上の場合には複数のに異っていてもよい。)

【0013】一般式(2)において、バナジウムは0価から5価であるが、3価が好ましく、クロムは0価から6価であるが、2価から4価が好ましく、鉄基は通常は炭素数1から20の各種の基であり、炭化水素基、アルコキシ基、アミド基、カルボ基、β-ジケトンナート基、β-ケトカルボキシル-ケトエステル基、カルボニル基等である。炭化としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリ-アルキルアリール基、アラルキル基等が挙げられ、鉄基としては硝酸基、硫酸基、等が挙げられ、陰としては酸素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素等を挙げることができる。電子供与性化合物は、酸素、リン、硫黄原子のいずれかを含む化合物で窒素含有化合物としては、ニトリル、ニトロ化合物、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトール、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルアミン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエシアン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、サメチルジシラザン、ピロリドン、ヒラゾール、ゾール等が挙げられる。酸素含有化合物としてはエステル、エーテル、ケトン、アルコール、アル等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、アセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トイム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。リ物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、メチルフォスフォルアストリアミド、トリエチルファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリフォスフィン等が挙げられる。硫黄含有化合物とは、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトランスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等

(4)

特開平10-231317

5

オナート)、V (C₆H₅COCH₂COCH₂C₆H₅)₃、バナジウム (III) アセテート、バナジウム (III) 2-エチルヘキサノエート、バナジウム (III) ベンゾエート、バナジウム (III) ナフテネート、V (C₆H₅COCH₂COCH₂COCH₂C₆H₅)₃、塩化 (III) バナジウム、臭化 (III) バナジウム、ヨウ化 (III) バナジウム、フッ化 (III) バナジウム等が挙げられる。

【0015】好ましいクロム化合物としては、クロム (IV) tert-ブトキシド、クロム (III) アセチルアセトナート、クロム (III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム (III) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプテンジオナート)、Cr (C₆H₅COCH₂COCH₂C₆H₅)₃、クロム (II) アセテート、クロム (III) アセテート、クロム (III) 2-エチルヘキサノエート、クロム (III) ベンゾエート、クロム (III) ナフテネート、Cr (C₆H₅COCH₂COCH₂COCH₂C₆H₅)₃、塩化 (III) クロム、塩化 (II) クロム、臭化 (III) クロム、臭化 (II) クロム、ヨウ化 (III) クロム、ヨウ化 (II) クロム、フッ化 (III) クロム、フッ化 (II) クロム等が挙げられる。

【0016】また窒素、酸素、リン、硫黄原子のいずれかを含む中性の電子供与性化合物が配位したバナジウム化合物としては、VCl₃ (pyridine)₃、VCl₃ (CH₃CN)₃、VCl₃ (THF)₃、VCl₃ (1, 4-dioxane)₃、VCl₃ (Et₂O)₃、VCl₃ (PPh₃)₃、VCl₃ (thiophene)₃、等が挙げられる。中性の電子供与性化合物が配位したクロム化合物としては、CrCl₃ (pyridine)₃、CrCl₃ (pyridine)₂ (CH₃CN)₂、CrCl₃ (CH₃CN)₂ (THF)₂、CrCl₃ (THF)₂ (1, 4-dioxane)₂、CrCl₃ (1, 4-dioxane)₂ (Et₂O)₂、CrCl₃ (Et₂O)₂ (PPh₃)₂、CrCl₃ (PPh₃)₂ (thiophene)₂、CrCl₃ (thiophene)₂ (PhCrCl₂)₂ (THF)₂、Ph₂CrCl (THF)₂、Ph₂CrCl (1, 4-dioxane)₂、Me₂CrCl (THF)₂、(Me₂SiC₆H₄)₂CrCl (THF)₂、等が挙げられる (本明細書において、THFはテトラヒドロフラン、Etはエチル基、Phはフェニル基、Meメチル基をそれぞれ示す)。

【0017】環状ポリアミンとバナジウム又はクロム化合物とを反応させる反応媒体としての有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメ

5

トキシエタン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられるが、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル類が好ましい。

【0018】反応は通常は常圧下、かつ0℃から用いる有機溶媒の沸点までの任意の温度で行われる。反応時間は通常1分から48時間であるが、1分から24時間が好ましい。雰囲気は空気でもよいが、アルゴン等の不活性ガスが好ましい。環状ポリアミンが配位したバナジウム又はクロム錯体は、通常は固体として沈殿してくるので、濾過により有機溶媒から分離することができる。沈殿してこない場合には、冷却、溶媒留去、非溶媒の添加などにより沈殿させることができる。非溶媒としては通常はヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素を用いる。

【0019】上記のようにして得られる環状ポリアミンが配位したバナジウム又はクロム錯体のうち、本発明において触媒調製に好んで用いられるのは、塩化 (III) バナジウム-1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化 (III) バナジウム-1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、塩化 (III) クロム-1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化 (III) クロム-1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、塩化 (II) クロム-1, 3, 5-トリヒドロカルビルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化 (II) クロム-1, 4, 7-トリヒドロカルビル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン等である。この中でも特に好ましい金属錯体は、塩化 (III) バナジウム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化 (III) バナジウム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化 (III) クロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化 (III) クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化 (II) クロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、塩化 (II) クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、クロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、ジフェニルクロロクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、ジフェニルクロロクロム-

ートは、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシ
の周期律表の1族金属、タリウム、スズ化合物基
ンモニウム基との塩として、バナジウム又はクロ
物との反応に供される。スズ化合物基としては、

{ 4 }

[0024] R, S, ... (4)

【0025】で表わされるものが用いられる。上



素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアル

基、アリール基、アルキルアリール基、アリール

ル基などを衰わす。一般式(4)で表わされるス

物質のいくつかを例示すると、トリメチルスズ基

ブチルスズ基、トリフェニルスズ基、ジブチルケ

ス基、ブチルジクロロスズ基、クロロジフェニル

基、ジクロロフェニルスズ基、トリクロロスズ基

挙げられる。アンモニウム基としては、水素原子

変数 1 ～ 2 位のアルキル基 アリール基、アリ-

キル基 アルキルアリール基 アリル基などから

た炭酸井が溶素原子に結合したものが用いられる

同いよねをもつて、いつかを例にすると、アンチ

[illegible]

日付生多し。此等ノ人々ハ、

[illegible]

ノモニウム、ジペンシルアンモニウム、トウエン

モニタリング、サトラエサルアンモニタリング、サトラエ

シモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、

リエチルテシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0026】ヒドロトリス（ヒラジリル）ホレ=

位したバナジウム又はクロム錯体は、一般的には

般式(2)で表されるバナジウムまたはクロムイ

と、ヒドロトリス（ピラゾリル）ボレート塩を用

率で有機溶媒中で混合し、好ましくは酸素分子の

下. 通炔は炔圧で反応させることにより合成する

できる。例えばヒドロトリス（ピラゾリル）ポリ

配位した2価のクロム錯体及びヒドロトリス（ヒ）

ル) ボレートと有鉄基が配位した3価のクロム錯

本出願人の出願（特願平9-31880）に記載

により合成せねばよい。

【0027】 軽半水不バオジウム化合物としてい

シテ、(IX)ヲ改テ止メテナトナト。バチシウ。

合ま林アリ木口子大チル子カトキート バオシヤ

$$2 \times 10^{-2} \quad 2 \times 10^{-2} \quad 6 \times 10^{-2} \quad 6 \times 10^{-2} \quad 2 \times 10^{-2} \quad 2 \times 10^{-2}$$

1) (2, 2, 6, 6) → 2, 2, 6, 6

シオキニト) : \forall ($C_6H_5COCH_2COO$

 H_5)₃、ハチンリウム (III) アセレート、ハ

(III)2-エチルヘキサノエート、ヘキサノール、

ンゾエート、バナシウム (III) テフテネート、

1333271 16 11 08 200

(5)

特開平10-231317

9

10

セトナート、クロム (III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム (III) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、Cr (C, H, C OCHCOC, H,)、クロム (II) アセテート、クロム (III) アセテート、クロム (III) 2-エチルヘキサノエート、クロム (III) ベンゾエート、クロム (III) ナフテネート、Cr (CH, COCHCOCOC, H,)、塩化 (III) クロム、塩化 (II) クロム、臭化 (III) クロム、臭化 (II) クロム、ヨウ化 (III) クロム、ヨウ化 (II) クロム、フッ化 (III) クロム、フッ化 (II) クロム等が挙げられる。また窒素、酸素、リン、硫黄原子のいずれかを含む中性の電子供与性化合物が配位したバナジウム化合物としては、VCl₃ (pyridine)、VCl₃ (CH₃ CN)、VCl₃ (THF)、VCl₃ (1, 4-dioxane)、VCl₃ (Et₂ O)、VCl₃ (PPh₃)、VCl₃ (thiophene)、等が挙げられる。中性の電子供与性化合物が配位したクロム化合物としては、CrCl₃ (pyridine)、CrCl₃ (pyridine)、CrCl₃ (CH₃ CN)、CrCl₃ (CH₃ CN)、CrCl₃ (THF)、CrCl₃ (THF)、CrCl₃ (1, 4-dioxane)、CrCl₃ (1, 4-dioxane)、CrCl₃ (Et₂ O)、CrCl₃ (Et₂ O)、CrCl₃ (PPh₃)、CrCl₃ (PPh₃)、CrCl₃ (thiophene)、CrCl₃ (thiophene)、PhCrCl₂ (THF)、Ph₂CrCl (THF)、Ph₂CrCl (THF)、Ph₂CrCl (1, 4-dioxane)、Me₂CrCl (THF)、(Me₂SiCH₃)₂CrCl (THF)、等が挙げられる。

【0029】ヒドロトリス (ピラゾリル) ボレートの塩とバナジウム又はクロム化合物とを反応させる際の反応溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、エーテル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類等が用いられる。これらのうちテトラヒドロフラン、エーテル、ジオキサン等の非プロトン性極性溶媒が好ましい。

【0030】反応は一般に-78℃から100℃、好ましくは-30℃から50℃で行われる。反応時間は、特に限定されるものではないが、通常1分から48時間、好ましくは1時間から24時間である。反応終了後、反

応溶媒を留去すると、目的物であるバナジウム又はクロム錯体と副生塩とが固体として残るので、これに副生塩は溶解しないが錯体は選択的に溶解する溶媒を加え、次いで濾過して副生塩を除去する。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を用いるのが好ましい。濾液からは溶媒を留去して錯体を回収し、これをテトラヒドロフランのようなエーテル溶媒に溶解して再結晶させる。再結晶は室温以下で行うのが好ましい。生成する錯体結晶中には、再結晶溶媒や共存する水が含まれていることもある。

【0031】このようにして得られたバナジウム又はクロム錯体に有機金属化合物を反応させると、有機基を含むバナジウム錯体又はクロム錯体が得られる。有機金属試薬としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、フェニルリチウム、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、トリメチルアルミニウムのような1族、2族、又は13族金属の金属アルキル、アラルキル、またはアリールが用いられる。

【0032】バナジウム錯体又はクロム錯体と有機金属化合物との反応は、テトラヒドロフランやエーテル等の有機溶媒中で両者を混合することにより行われる。反応は分子状酸素の不存在下に行うのが好ましい。反応温度は、通常は、-78℃から室温、好ましくは、-78℃から-30℃である。反応時間は、特に限定されるものではないが、1分から48時間、好ましくは1時間から24時間である。また反応溶媒中に、バナジウムまたはクロム錯体に配位できるような電子供与性化合物を存在させると、有機クロム錯体の収率が向上する点で好ましい。電子供与性化合物としては、窒素含有化合物が好ましく、特に、ピリジン、ジメチルアミノピリジンのようなピリジン類が好ましい。

【0033】反応終了後、溶媒を留去すると、有機基が結合した錯体と副生塩が固体として残るので、これに副生塩は溶解しないが錯体を選択的に溶解する溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を加えて錯体を溶解し、濾過して副生塩を除去する。濾液からは次いで溶媒を留去させて錯体を取得し、これをテトラヒドロフランなどに溶解させて再結晶させる。再結晶は室温以下で行うのが好ましい。

【0034】本発明において触媒調製に用いるのに好ましいヒドロトリス (ピラゾリル) ボレートを含むバナジウム錯体としては、【ヒドロトリス (ピラゾリル) ボレート】二塩化バナジウムTHF錯体、【ヒドロトリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) ボレート】二塩化バナジウムTHF錯体、【ヒドロトリス (3-メチル-1-ピラゾリル) ボレート】二塩化バナジウムTHF錯体、【ヒドロトリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル) ボレート】二塩化バナジウムTHF錯体などのような塩素を含む錯体が挙げられる。

(7)

特開平10-231:

11

12

【0035】また、同様にクロム錯体としては、塩素、アルキル基、ベンジル基などを含むものが好ましく、例えば塩素を含むものとしては、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3-メチル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3-メチル-1-ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(THF)錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(1-メチルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(フェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(2, 6-ジメチルフェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(1-メチルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート(フェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート(2, 6-ジメチルフェニルイミド)塩化クロム錯体、ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート(2, 6-ジイソプロピルフェニルイミド)塩化クロム錯体等が挙げられる。

【0036】アルキル基を含むものとしては、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)錯体、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)錯体等を挙げることができる。

【0037】ベンジル基を含むものとしては、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]ジベンジルクロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジベンジルクロム(THF)錯体、[ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート]ジベンジ

アルミニウム化合物としては、下記一般式(5)されるものを用いるのが好ましい。

【0038】

$$R^1, A(OR^1), H, X, \dots (5)$$

【0039】(式中、 R^1 及び R^2 は、互に独立炭素数1~15、好ましくは1~8のアルキル基、 X はハロゲン原子を表わす。 m, n, p, q 各々 $0 < m \leq 3, 0 \leq n < 3, 0 \leq p < 3, 0 \leq q < 3$ である数を表わす。かつ $m+n+p+q=3$ である数を表わす。くは m, n, p, q はそれぞれ $1, 5 \leq m \leq 3, \leq 1, 5, 0 \leq p \leq 1, 5, 0 \leq q \leq 1, 5$ であらわす)

【0040】アルキルアルミニウム化合物としてリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、イソブチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウムを用いるのが好ましいが、他にもジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキなどのアルキルアルミニウム(セスキ)ハライド、チルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムドリドなどのようにトリアルキルアルミニウムのル基の1個又は1.5個がハロゲン原子、アルコ基、水素原子などに置換されたアルキルアルミニ化合物も用いられる。アルキルアルミニウム化合物ならばいくつかを併用することもできる。

【0041】本発明では、上述のナジウム錯体、クロム錯体とアルキルアルミニウム化合物との組合せる触媒を用いて、液相で α -オレフィンの重合、溶媒としてはブタン、ペンタン、3-メチルン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、ン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、テ等の鎖状あるいは脂環式の飽和炭化水素、ベンセルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩素、塩化メチレン、シクロロエタン、トリクロロン、テトラクロロエタン等の鎖状ハロゲン化炭化クロロベンゼン、シクロロベンゼン等のハロゲン族炭化水素などが用いられる。所望ならばこれらつかを併用してもよい。また、反応の原料であるレフィンを溶媒とすることもできる。触媒を構成ナジウム錯体又はクロム錯体は、液相1リットルき、通常 $1.0 \times 10^{-1} \sim 0.5$ モル、好ましくは $0.1 \times 10^{-1} \sim 0.2$ モルの範囲で用いられる。特 $0.1 \times 10^{-1} \sim 0.15$ モルの範囲で用いるのが好い。また、アルキルアルミニウム化合物は、金モルにつき通常 $0.1 \sim 0.5$ モル以上用いるが、 0.1

(8)

特開平10-231317

13

14

高い電子吸引性基としては、フェニル基やp-ニトロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基などの置換フェニル基が挙げられる。なかでもフェニル基又はペンタフルオロフェニル基を有するホウ素化合物が好ましく、ペンタフルオロフェニル基を有するホウ素化合物が特に好ましい。このようなホウ素化合物のいくつかを例示すると、中性のホウ素化合物としてはトリフェニルホウ素、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等が挙げられる。また、アニオン性のホウ素化合物としては、テトラフェニルボレートカリウム、テトラフェニルボレートナトリウム、テトラフェニルボレトリチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートカリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレトリチウム、テトラフェニルボレトリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレトリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレトリエチルアンモニウム等が挙げられる。

【0043】これらのホウ素化合物のうち、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートカリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレトリチウム、テトラフェニルボレトリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレトリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレトリエチルアンモニウムなどを用いるのが好ましい。

【0044】これらのホウ素化合物によって触媒活性が向上する理由は未だ定かではないが、重合反応における活性種であるカチオン性の金属種の安定化に寄与しているものと考えられる。これらのホウ素化合物は、触媒の金属種1モル当り0.001モル以上、特に0.01モル以上用いるのが好ましい。その上限は通常1.0×10⁻²モルである。

【0045】反応原料のα-オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン類など任意のものを用いることができる。生成する重合体は室温で固体の高重合度のものから室温で液体ないしは液体である低重合度のものまで多岐に亘るが、触媒の組成などを選択することにより、生成物の分布を制御することができる。重合反応は通常0～250℃、高圧～250kg/cm²で行われる。反応温度は好ましくは0～200℃、特に0～150℃である。また反応圧力は100kg/cm²以下が好ましい。反応時間は通常は1分～20時間、好ましくは0.5～6時間である。反応は回分式、半回分式又は連続式のいずれでも行うことができる。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】金属錯体の合成：金属錯体の合成はすべて高圧のアルゴン雰囲気で行なった。

7 塩化(III)バナジウム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン（錯体A）の合成：テトラヒドロフラン15mlに、三塩化バナジウムテトラヒドロフラン錯体（VC1₃・（THF）₃）7.89mg（2.1mmol）を加え、さらにこれに1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン0.75ml（3.3mmol）を加えた。室温で一夜攪拌したのち生成した沈殿を濾取し、ジエチルエーテルで洗浄して、紫色粉末の標記の錯体7.27mg（収率93%）を得た。

【0048】IR（NuJol/CsI）1420, 1400, 1300, 1210, 1175, 1150, 1095, 1060, 1005, 980, 960, 72

20 5, 550, 325cm⁻¹

【0049】塩化(III)クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン（錯体B）の合成：三塩化クロムテトラヒドロフラン錯体（CrCl₃・（THF）₃）を用いた以外は、錯体Aの合成と同様にして、紫色粉末の標記の錯体を98%の収率で得た。

【0050】IR（NuJol/CsI）1420, 1410, 1300, 1210, 1170, 1150, 1090, 1060, 1010, 940, 730, 560, 380, 340cm⁻¹

30 【0051】塩化(II)クロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン（錯体C）の合成：二塩化クロムテトラヒドロフラン錯体（CrCl₂・（THF）₂）を用いた以外は、錯体Aの合成と同様にして、灰色がかった紫色粉末の標記の錯体を34%の収率で得た。

【0052】IR（NuJol/CsI）3350, 1600, 1400, 1300, 1200, 1170, 1150, 1085, 1060, 1000, 925, 560, 380, 330cm⁻¹

40 【0053】ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン（錯体D）の合成：テトラヒドロフラン40mlに塩化(III)クロムテトラヒドロフラン錯体（CrCl₃・（THF）₃）3.25g（8.7mmol）を加え、これにフェニルマグネシウムブロミド8.7mmolを含むテトラヒドロフラン溶液8.7mlを-15℃に加えた。室温で一夜攪拌したのち-15℃に冷却し、1, 4-ジオキサン12mlを加えて室温で更に一夜攪拌した。沈殿を50 除去したのち溶液を蒸去し、さらにテトラヒドロフラン

(9)

特開平10-231317

15

ーヘキサン混合溶媒から-20℃で再結晶して、緑色結晶のジクロロフェニルクロム錯体2.15g(収率60%)を得た。

【0054】融点118-121℃(分解)。

IR (Nu j o l / Na C l) 3050, 1420, 1345, 1300, 1260, 1180, 1020, 920, 860, 730, 700 cm⁻¹

このジクロロフェニルクロム錯体を原料として1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンと反応させることにより標記の錯体を収率85%で緑色粉末として得た。

IR (Nu j o l / Cs l) 3050, 1560, 1420, 1270, 1185, 1120, 1090, 1020, 1010, 940, 930, 735, 715, 515, 500, 465, 375 cm⁻¹

【0055】ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(錯体E)の合成: 1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンの代わりに1, 3, 5-トリイソプロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンをを用いる以外は錯体Dの合成と同様の方法で反応を行った。その結果、標記の錯体を収率55%で茶色粉末として得た。

IR (Nu j o l / Cs l) 3040, 1560, 1410, 1390, 1330, 1290, 1260, 1200, 1160, 1140, 1100, 1040, 1020, 1000, 950, 925, 800, 725, 700, 540, 460, 340 cm⁻¹

【0056】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化バナジウム(テトラヒドロフラン)(錯体F)の合成: テトラヒドロフラン40mlに塩化バナジウム(III)570.9mg(1.53mmol)を加え、次いでカリウムヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート1.53mmolを含むテトラヒドロフラン懸濁液3.1mlを加えた。室温で一晩攪拌したのち溶媒を留去し、残渣を10mlのエーテルで洗浄したのち20mlの塩化メチレンで抽出した。塩化メチレンを留去し、残渣をテトラヒドロフラン-ヘキサン混合溶媒から再結晶させて、標記の錯体のうすい黄緑色の結晶性粉末333.5mg(収率22%)を得た。

【0057】融点292-295℃(分解、未補正)。

IR (Nu j o l / Cs l) 2540, 1580, 1540, 1450, 1420, 1390, 1370, 1290, 1200, 1155, 1070, 1050, 1030, 985, 920, 880, 860, 820, 800, 790, 750, 700, 680, 480, 450, 400, 380, 350, 310, 290 cm⁻¹

【0058】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]二塩化クロム(テトラヒドロフ

16

ラン)(錯体G)の合成: テトラヒドロフラン90mlに塩化クロム(III)231.0mg(0.62mmol)を加え、次いでカリウムヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート0.62mmolを含むテトラヒドロフラン懸濁液1.24mlを加えた。室温で一晩攪拌したのち溶媒を留去し、残渣を20mlのトルエンで抽出した。トルエンを留去し、残渣をテトラヒドロフラン-ヘキサン混合溶媒から再結晶させて、標記の錯体の緑色結晶145.5mg(収率48%)を得た。

【0059】融点251-252.5℃(分解、未補正)。

IR (Nu j o l / Cs l) 2540, 1540, 1415, 1365, 1200, 1180, 1065, 1020, 860, 810, 790, 690, 650, 480, 380, 340, 310 cm⁻¹

【0060】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]塩化クロム(テトラヒドロフラン)(錯体H)の合成: テトラヒドロフラン15mlに塩化クロム(II)281.6mg(2.29mmol)を加え、次いでカリウムヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート2.29mmolを含むテトラヒドロフラン懸濁液4.6mlを加えた。室温で一晩攪拌したのち溶媒を留去し、残渣を10mlのヘキサンで洗浄したのち40mlの塩化メチレンで抽出した。塩化メチレンを留去し、残渣をテトラヒドロフランから再結晶させることにより、標記の錯体のうすい黄緑色の結晶性粉末293.3mg(収率24%)を得た。

【0061】融点>300℃。

IR (Nu j o l / Cs l) 3105, 2540, 1545, 1450, 1415, 1200, 1070, 1050, 985, 900, 860, 815, 780, 740, 695, 650, 480, 420, 395, 320 cm⁻¹

【0062】[ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート]ジメチルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)(錯体I)の合成: テトラヒドロフラン5mlに錯体G79.7mg(0.16mmol)を加え、次いでこれに4-ジメチルアミノピリジン0.16mmolを含むテトラヒドロフラン溶液0.32mlを加えた。室温で一晩攪拌したのち-78℃に冷却し、メチルリチウム0.32mmolを含むエーテル溶液0.30mlを加えた。-78℃で30分間攪拌したのち室温に戻し、一夜攪拌した。溶媒を留去し、残渣を10mlのトルエンで抽出した。トルエンを留去し、残渣をテトラヒドロフラン-エーテル混合溶媒から再結晶させることにより、標記の錯体の赤色の結晶32.5mg(収率40%)を得た。

【0063】融点235-236℃(分解、未補正)。

IR (Nu j o l / Cs l) 2510, 1610, 15

(10)

特開平10-2311

17

18

40, 1445, 1415, 1225, 1200, 1115, 1065, 1040, 1020, 980, 950, 850, 810, 775, 695, 655, 620, 535, 470 cm^{-1}

【0064】〔ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート〕ジベンジルクロム(4-ジメチルアミノピリジン)〔錯体J〕の合成：錯体Gの合成と同様の手法により得られた〔ヒドロトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ボレート〕二塩化クロム(テトラヒドロフラン)錯体2.85, 1mg (0.58mmol)を20mlのテトラヒドロフランに加えた。次いでこれに4-ジメチルアミノピリジン71, 0mg (0.58mmol)を加え、室温で一夜攪拌した。これを-78℃に冷却し、ベンジルマグネシウムクロリド1, 16mmolを含むエーテル溶液2, 32mlを加えた。-78℃で30分間攪拌したのち室温に戻し、さらに一夜攪拌した。次いでこれに1, 4-ジオキサン2, 0mlを加え、さらに一夜攪拌した。溶媒を留去し、残渣を40mlのトルエンで抽出した。トルエンを留去し、残渣をテトラヒドロフラン-エーテル-ヘキサンの混合溶液から結晶化させて、標記の錯体の赤色結晶154, 4mg (収率40%)を得た。

【0065】融点282-285℃(分解、未補正)；

IR (Nujol/CsI) 2540, 1620, 1490, 1450, 1420, 1290, 1205, 1120, 1070, 1050, 980, 950, 880, 860, 820, 765, 750, 700, 650, 600, 480, 430, 290 cm^{-1}

【0066】実施例1~14

シュレンク管に錯体を入れ、管内をエチレングスした。管に溶媒を加え、次いでこれに50mlのンガスを吹き込んだ。激しく攪拌しながら、トリアルミニウムを加えた。次いで5分後にトリス(フルオロフェニル)ホウ素のトルエン溶液を加え0℃で激しく攪拌しながら重台反応を行わせた。間反応させたのち塩化水素のメタノール溶液を反応を停止させた。反応液を濾過してポリマーを取った。濾液はウンデカンを標準物質としてガスクロラフィーにより分析した。結果を表1に示す。な1において反応時間は、ホウ素化合物を添加したその時点から計算し、ホウ素化合物を添加しないトリエチルアルミニウムの添加時点から計算した

【0067】

【表1】

(11)

特開平10-231317

19

20

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
結体の種類	A	A	B	C	D	D	E	E
結体の使用量 (mmol)	15	34	38	44	58	36	21	4.6
ポリオキシエチレン の使用量 (mmol)	0.15	0.34	0.80	0.44	0.12	0.30	0.21	0.046
酸素化合物 の使用量 (mmol)	0	0.088	0	0	0	0	0.042	0
溶媒の種類	CHX	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL
溶媒の使用量 (ml)	8	18	15	17	23	14.4	8.4	1.7
反応時間 (h)	4	2	1	1	1	1	3	1
収 量 (mg)	C ₄ 留分	0	0	12.7	20.6	5.1	8.8	0
	C ₆ 留分	0	0	18.0	15.1	3.0	8.6	0
	C ₈ 留分	0	0	15.8	12.4	2.2	8.0	0
	C ₁₀ 留分	0	0	14.1	8.8	1.6	10.9	0
	C ₁₂ 留分	0	0	11.4	6.5	0.9	11.7	0
	C ₁₄ 留分	0	0	7.7	5.0	0.1	10.5	0
	ポリマー	18.5	57.8	10.5	58.7	2.0	87.8	287.5
屈折率 ^{*1}	4	10	45	60	4	79	82	340

*1 g-生成物/g-金属・時間

CHX: シクロヘキサン

TL: トルエン

[0068]

30 【表2】

(12)

特開平10-231317

21

22

表 1 (続き)

実施例	9	10	11	12	13	14	
媒体の種類	F	F	G	H	I	J	
媒体の使用量 (μmol)	24	22	30	9.8	8.5	9.8	
同位体標識化合物 の使用量 (mmol)	0.24	0.22	0.6	0.083	0.085	0.090	
触媒化合物 の使用量 (mmol)	0	0.044	0.06	0.083	0.025	0.038	
溶媒の種類	TL	TL	CHX	TL	CHX	TL	
溶媒の使用量 (ml)	9.6	8.8	10.8	3.7	3.2	3.6	
反応時間 (h)	1	1	1	1	1	1	
収 量 (mg)	C ₄ 留分	7.7	6.8	1.7	2.8	0	4.6
	C ₆ 留分	6.8	3.0	0	0.8	0	2.3
	C ₈ 留分	6.2	2.1	0	0	0	0
	C ₁₀ 留分	5.8	3.0	0	0	0	0
	C ₁₂ 留分	5.1	2.1	0	0	0	0
	C ₁₄ 留分	4.5	1.0	0	0	0	0
	ポリマー	295.5	203.6	30.8	5.1	3.4	0.2
触媒活性 ^{*1}	270	197	20	20	8	14	

*1 g-生成物/g-金属・時間

CHX: シクロヘキサン

TL: トルエン

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.